

Rec'd PCT/PTO 03 DEC 2004

PCT/JP03/06963

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

02.06.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 8月 2日

出願番号

Application Number:

特願2002-226314

[ST.10/C]:

[JP2002-226314]

REC'D 18 JUL 2003

WIPO

PCT

出願人

Applicant(s):

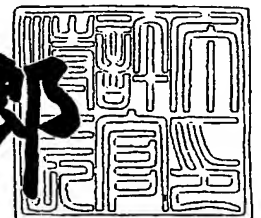
東洋紡績株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 7月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3053066

【書類名】 特許願

【整理番号】 CN02-0595

【提出日】 平成14年 8月 2日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 67/00

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社
総合研究所内

 【氏名】 中山 誠治

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社
総合研究所内

 【氏名】 原 厚

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社
総合研究所内

 【氏名】 仲井 保樹

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県滋賀郡志賀町高城248番の20

 【氏名】 衛藤 嘉孝

【特許出願人】

 【識別番号】 000003160

 【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社

 【代表者】 津村 準二

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 000619

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

【物件名】	要約書	1
【プールの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリエステル組成物およびそれからなるポリエステル包装材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱可塑性ポリエステル 100 重量部と、メタキシリレン基含有ポリアミド 0.1～50 重量部とからなるポリエステル組成物であって、前記ポリエステル組成物中のリン原子含有量 (X) (ppm) が下記の (1) 式を満足することを特徴とするポリエステル組成物。

$$5 \text{ ppm} \leq X \leq 200 \text{ ppm} \quad (1)$$

【請求項 2】 熱可塑性ポリエステルが、エチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステルであることを特徴とする請求項 1 に記載のポリエステル組成物。

【請求項 3】 ポリエステル組成物を射出成形して得られた成形体のアセトアルデヒド含有量 (A_t) (ppm) と、射出成形前のポリエステル組成物のアセトアルデヒド含有量 (A_0) (ppm) との差 ($A_t - A_0$) が、20 ppm 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれかに記載のポリエステル組成物。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれかに記載のポリエステル組成物を成形してなることを特徴とするポリエステル包装材料。

【請求項 5】 ポリエステル包装材料中のリン原子含有量 (Y) が、下記 (2) 式を満足することを特徴とするポリエステル包装材料。

$$5 \text{ ppm} \leq Y \leq 200 \text{ ppm} \quad (2)$$

【請求項 6】 ポリエステル包装材料中のアセトアルデヒド含有量が 20 ppm 以下であることを特徴とする請求項 4 または 5 のいずれかに記載のポリエステル包装材料。

【請求項 7】 ポリエステル包装材料を 290℃で 30 分間溶融処理した時のアセトアルデヒド含有量の増加量 ($\Delta A A$) (ppm) および熱可塑性ポリエステル由来の環状エステル 3 量体の増加量 ($\Delta C T_2$) (重量%) が、それぞれ 20 ppm 以下および 0.40 重量% 以下であることを特徴とする請求項 4～6 のいずれかに記載のポリエステル包装材料。

【請求項 8】 ポリエステル包装材料中の、熱可塑性ポリエステル由来の環状エステル 3 量体の含有量が、0.5 重量%以下であることを特徴とする請求項 4～7 のいずれかに記載のポリエステル包装材料。

【請求項 9】 ポリエステル包装材料中のメタキシリレン基含有環状アミド 1 量体の含有量が 0.3 重量%以下であることを特徴とする請求項 4～8 のいずれかに記載のポリエステル包装材料。

【請求項 10】 請求項 4～9 のいずれかに記載のポリエステル包装材料が、中空成形体、シート状物あるいはこのシート状物を少なくとも一方向に延伸してなる延伸フィルム of のいずれかであることを特徴とするポリエステル包装材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、飲料用ボトルをはじめとする中空成形容器、フィルム、シートなどの成形体の素材として好適に用いられるポリエステル組成物およびそれからなる透明性、熱安定性および香味保持性に優れ、またガスバリアー性に優れたポリエステル包装材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリエチレンテレフタレート（以下、PET と略称することがある）などの熱可塑性ポリエステルは、機械的性質及び化学的性質が共に優れているため、工業的価値が高く、繊維、フィルム、シート、ボトルなどとして広く使用されている。さらに、熱可塑性ポリエステルは、耐熱性、透明性およびガスバリアー性に優れているので、特にジュース、清涼飲料、炭酸飲料などの飲料充填用容器等の包装材料の素材として最適である。

【0003】

このような熱可塑性ポリエステルは、例えば、射出成形機械などの成形機に供給して中空成形体用プリフォームを成形し、このプリフォームを所定形状の金型に挿入し延伸ブロー成形した後ボトルの胴部を熱処理（ヒートセット）して中空成形容器に成形され、さらには必要に応じてボトルの口栓部を熱処理（口栓部結

晶化)させるのが一般的である。

【0004】

しかしながら、PETは、溶融重縮合時の副生物としてアセトアルデヒド（以下、AAと略称することがある）を含有する。また、PETは、中空成形体等の成形体を熱成形する際に熱分解によりアセトアルデヒドを生成し、得られた成形体の材質中のアセトアルデヒド含有量が多くなり、中空成形体等に充填された飲料等の風味や臭いに影響を及ぼす。

【0005】

かかる問題を解決するために、従来より熱可塑性ポリエステル成形体中のアセトアルデヒド含有量を低減させるために種々の方策が採られてきた。一般的には、溶融重縮合したプレポリマーを固相重合することによってAA含有量を低下させた熱可塑性ポリエステルを用いる方法、融点がより低い共重合熱可塑性ポリエステルを使用して成形時のAA生成を低下させる方法、熱成形時における成形温度を可及的に低くする方法および熱成形時におけるせん断応力を可及的に小さくする方法等が公知である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

近年、ポリエチレンテレフタレートを中心とする熱可塑性ポリエステル製容器は、ミネラルウォーターやウーロン茶等の低フレーバー飲料用の容器として使用されるようになってきた。このような飲料の場合は、一般にこれらの飲料を熱充填したりまたは充填後加熱して殺菌されるが、前記の方法による熱可塑性ポリエステル成形体材質中のAA含有量低減だけでは、これらの容器内容物の風味や臭いが改善されないことが判明し、改善が求められている。

【0007】

かかる問題を解決する技術として、熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して、メタキシリレン基含有ポリアミド樹脂を0.05重量部以上、1重量部未満の量を添加したポリエステル組成物を用いる方法（特公平6-6662号公報）や、熱可塑性ポリエステルに、末端アミノ基濃度のある範囲に規制した特定のポリアミドを含有させたポリエステル組成物からなるポリエステル製容器（特

公平 4 - 7 1 4 2 5 号公報) が提案されているが、ミネラルウォーター等の低フレーバー飲料用の容器としては、なお飲料の風味、臭いの点で不十分な場合があることも判ってきた。

【 0 0 0 8 】

また一方、PET を主体とする熱可塑性ポリエステル包装材料は前記のとうりガスバリアー性に優れているが、ビタミン C 等のように酸素に非常に敏感な化合物を含有する内容物用の中空成形体等としては不満足であることが判明し、改善が求められている。

【 0 0 0 9 】

このような問題を解決する技術として、我々は、熱可塑性ポリエステル樹脂 1 0 0 重量部に対して、メタキシリレン基含有ポリアミド樹脂 1 ~ 1 0 0 重量部を含有させた熱可塑性ポリエステル中空成形体 (特公平 4 - 5 4 7 0 2 号公報) を提案した。しかしながら、このようなポリエステル組成物からなる中空成形体に充填された飲料、特に低フレーバー飲料の風味や臭いが問題となることが判ってきた。

【 0 0 1 0 】

また、前記ポリエステル組成物を用いて耐熱性中空成形体を製造する際に前記の中空成形体の胴部を熱処理するが、その熱処理の際に金型内面や金型のガスの排気口、排気管に異物が付着する金型汚れが、熱可塑性ポリエステル樹脂のみを用いて成形する場合に比べて非常に発生しやすいと言う問題があり、この点も未解決で、改善が求められている。

【 0 0 1 1 】

また、耐熱性の良好な熱可塑性ポリエステル系フィルムを金属板にラミネートし、前記ラミネート金属板を清涼飲料、ビール、缶詰等の主として食料品容器用金属缶に利用することが検討されている。このような用途において、香味保持性を改良するために、アセトアルデヒド含有量を 2 0 p p m 以下にした金属板張り合わせ用熱可塑性ポリエステルフィルム (特開平 5 - 3 3 9 3 9 3 号公報) が提案されているが、このような手段を用いても問題の完全な解決にはならないことが判明し、改善が求められている。

【 0 0 1 2 】

本発明は、前記の従来技術の問題点を解決することにより、透明性、熱安定性および香味保持性、あるいは透明性、熱安定性、香味保持性およびガスバリア性に優れ、さらには成形時での金型汚れを発生させにくいポリエステル組成物及びそれからなるポリエステル包装材料を提供することを目的とする。

【 0 0 1 3 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、熱可塑性ポリエステル 100 重量部と、メタキシリレン基含有ポリアミド 0.1～50 重量部とからなるポリエステル組成物を用いて、透明性と香味保持性、あるいは透明性、香味保持性およびガスバリア性に優れたポリエステル包装材料およびその製造について検討した結果、前記ポリエステル組成物中のリン原子含有量あるいは前記ポリエステル包装材料中のリン原子含有量が透明性、香味保持性に関係があることを見出し、本発明を完成した。

【 0 0 1 4 】

すなわち本発明のポリエステル組成物は、熱可塑性ポリエステル 100 重量部と、メタキシリレン基含有ポリアミド 0.1～50 重量部とからなるポリエステル組成物であって、前記ポリエステル組成物中のリン原子含有量 (X) (ppm) が下記の (1) 式を満足することを特徴とする。

$$5 \text{ ppm} \leq X \leq 200 \text{ ppm} \quad (1)$$

【 0 0 1 5 】

前記ポリエステル組成物中のリン原子含有量 (X) の下限は、好ましくは 6 ppm であり、より好ましくは 7 ppm であり、さらに好ましくは 8 ppm であることが好ましい。また前記ポリエステル組成物中のリン原子含有量 (X) の上限は、好ましくは 180 ppm であり、より好ましくは 160 ppm であり、さらに好ましくは 130 ppm であることが好ましい。

【 0 0 1 6 】

前記ポリエステル組成物中のリン原子含有量 (X) が 5 ppm 未満の場合は、このようなポリエステル組成物を用いてポリエステル包装材料を製造する際に着色が激しくなったり、焼けすじや未溶融物が発生しやすくなり、また成形加工時

の熱劣化も大きい。一方、前記ポリエステル組成物中のリン原子含有量（X）が 2 0 0 p p m より多い場合は、熱安定性は優れ、焼けすじや未溶融物の発生はほとんどなくなるものの、得られたポリエステル包装材料の透明性や香味保持性が悪くなる。

【 0 0 1 7 】

この場合において、前記熱可塑性ポリエステルが、エチレンテレフタレートを主たる繰返し単位とするポリエステルであることが好ましい。

この場合において、前記ポリエステル組成物を射出成形して得られた成形体のアセトアルデヒド含有量（ A_t ）（p p m）と、射出成形前のポリエステル組成物のアセトアルデヒド含有量（ A_0 ）（p p m）との差（ $A_t - A_0$ ）が、2 0 p p m 以下であることが好ましい。

ここで、ポリエステル組成物を射出成形して得られた成形体のアセトアルデヒド含有量（ A_t ）とは、窒素気流下で 1 0 0 °C で乾燥したポリエステル組成物を名機製作所製 M - 1 5 0 C（DM）射出成形機により、シリンダー温度 2 9 0 °C において、1 0 °C の水で冷却した段付平板金型（表面温度約 2 2 °C）を用いて射出成形して得られた段付成形板の 2 m m 厚みのプレートより採取した樹脂のアセトアルデヒド含有量を意味し、また射出成形前のポリエステル組成物のアセトアルデヒド含有量（ A_0 ）とは、射出成形前の乾燥したポリエステル組成物のアセトアルデヒド含有量を意味する。そして、前記の差（ $A_t - A_0$ ）は、下記の測定法（5）の項で説明するように次式により求める。

【 0 0 1 8 】

射出成形前後のアセトアルデヒド含有量の差（ $A_t - A_0$ ）（p p m）＝
 射出成形後の段付成形板のアセトアルデヒド含有量（ A_t ）（p p m）－
 射出成形前の乾燥したポリエステル組成物のアセトアルデヒド含有量（ A_0 ）
 （p p m）

【 0 0 1 9 】

また本発明のポリエステル包装材料は、上記のポリエステル組成物を成形してなることを特徴とする。

この場合において、前記のポリエステル包装材料中のリン原子含有量（Y）が

、下記(2)式を満足することが好ましい。

$$5 \text{ ppm} \leq Y \leq 200 \text{ ppm} \quad (2)$$

【0020】

この場合において、前記ポリエステル包装材料中のアセトアルデヒド含有量が20 ppm以下であることが好ましい。

【0021】

この場合において、前記ポリエステル包装材料を290℃で30分間溶融処理した時のアセトアルデヒド含有量の増加量($\Delta A A$) (ppm) および熱可塑性ポリエステル由来の環状エステル3量体の増加量($\Delta C T_2$) (重量%) が、それぞれ20 ppm以下および0.40重量%以下であることが好ましい。

【0022】

ここで、ポリエステル包装材料を290℃で30分間溶融処理した時の、アセトアルデヒド含有量の増加量($\Delta A A$) (ppm) および熱可塑性ポリエステル由来の環状エステル3量体の増加量($\Delta C T_2$) (重量%) は、下記の測定法(6) および(7)の項で説明するように次式により求める。

【0023】

溶融処理時のアセトアルデヒド含有量の増加量($\Delta A A$) (ppm) =

溶融処理後のアセトアルデヒド含有量 (ppm) -

溶融処理前の乾燥後のアセトアルデヒド含有量 (ppm)

【0024】

溶融時の環状エステル3量体増加量($\Delta C T_2$) (重量%) =

溶融後の環状エステル3量体含有量 (重量%) -

溶融前の環状エステル3量体含有量 (重量%)

【0025】

この場合において、前記のポリエステル包装材料中の、熱可塑性ポリエステル由来の環状エステル3量体の含有量が、0.5重量%以下であることが好ましい。

またこの場合において、前記ポリエステル包装材料中のメタキシリレン基含有環状アミド1量体の含有量が0.3重量%以下であることが好ましい。

【 0 0 2 6 】

また前記の本発明のポリエステル包装材料は、中空成形体、シート状物あるいは前記シート状物を少なくとも一方向に延伸してなる延伸フィルムのいずれかであることができる。

【 0 0 2 7 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のポリエステル組成物およびそれからなるポリエステル包装材料の実施の形態を具体的に説明する。

本発明に用いられる熱可塑性ポリエステルは、主として芳香族ジカルボン酸成分とグリコール成分とから得られる結晶性熱可塑性ポリエステルであり、さらに好ましくは、芳香族ジカルボン酸単位が酸成分の 8 5 モル % 以上含む熱可塑性ポリエステルであり、特に好ましくは 9 0 モル % 以上、最も好ましくは、芳香族ジカルボン酸単位が酸成分の 9 5 モル % 以上含む熱可塑性ポリエステルである。

【 0 0 2 8 】

本発明に用いられる熱可塑性ポリエステルを構成する芳香族ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、2、6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニール-4，4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びその機能的誘導体等が挙げられる。

【 0 0 2 9 】

また本発明に用いられる熱可塑性ポリエステルを構成するグリコール成分としては、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール等の脂環族グリコール等が挙げられる。

【 0 0 3 0 】

前記熱可塑性ポリエステル中に共重合成分として使用される酸成分としては、テレフタル酸、2，6-ナフタレンジカルボン酸、イソフタル酸、ジフェニール-4，4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、p-オキシ安息香酸、オキシカプロン酸等のオキシ酸及びその機能的誘導体、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、グルタル酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸及びその機能的誘導体、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロ

イソフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸及びその機能的誘導体などが挙げられる。

【0031】

前記熱可塑性ポリエステル中に共重合成分として使用されるグリコール成分としては、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサンジメタノール等の脂環族グリコール、1, 3-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、ビスフェノールA、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等の芳香族グリコール、ポリエチレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリアルキレングリコールなどが挙げられる。

【0032】

さらに、熱可塑性ポリエステルが実質的に線状である範囲内で多官能化合物、例えばトリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、トリカルバリル酸、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン等を共重合してもよく、また単官能化合物、例えば安息香酸、ナフトエ酸等を共重合させてもよい。

【0033】

本発明に用いられる熱可塑性ポリエステルの好ましい一例は、主たる繰り返し単位がエチレンテレフタレートから構成される熱可塑性ポリエステルであり、さらに好ましくはエチレンテレフタレート単位を85モル%以上含み、共重合成分としてイソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジメタノールなどを含む線状共重合熱可塑性ポリエステルであり、特に好ましくはエチレンテレフタレート単位を95モル%以上含む線状熱可塑性ポリエステルである。

【0034】

これら線状熱可塑性ポリエステルの例としては、ポリエチレンテレフタレート(以下、PETと略称)、ポリ(エチレンテレフタレート-エチレンイソフタレート)共重合体、ポリ(エチレンテレフタレート-1, 4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート)共重合体、ポリ(エチレンテレフタレート-エチレン-2, 6-ナフタレート)共重合体、ポリ(エチレンテレフタレート-ジオキシエ

チレンテレフタレート) 共重合体などが挙げられる。

【 0 0 3 5 】

また本発明に用いられる熱可塑性ポリエステルのは、主たる繰返し単位がエチレン-2、6-ナフタレートから構成される熱可塑性ポリエステルであり、さらに好ましくはエチレン-2、6-ナフタレート単位を85モル%以上含む線状熱可塑性ポリエステルであり、特に好ましいのは、エチレン-2、6-ナフタレート単位を95モル%以上含む線状熱可塑性ポリエステルである。

【 0 0 3 6 】

これら線状熱可塑性ポリエステルの例としては、ポリエチレン-2、6-ナフタレート、ポリ(エチレン-2、6-ナフタレート-エチレンテレフタレート)共重合体、ポリ(エチレン-2、6-ナフタレート-エチレンイソフタレート)共重合体、ポリ(エチレン-2、6-ナフタレート-ジオキシエチレン-2、6-ナフタレート)共重合体などが挙げられる。

【 0 0 3 7 】

また本発明に用いられる熱可塑性ポリエステルの好ましいその他の例としては、プロピレンテレフタレート単位を85モル%以上含む線状熱可塑性ポリエステル、1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート単位を85モル%以上含む線状熱可塑性ポリエステル、またはブチレンテレフタレート単位を85モル%以上含む線状熱可塑性ポリエステルである。

【 0 0 3 8 】

前記の熱可塑性ポリエステルは、従来公知の製造方法によって製造することが出来る。即ち、PETの場合には、テレフタル酸とエチレングリコールおよび必要により上記共重合成分を直接反応させて水を留去しエステル化した後、重縮合触媒としてSb化合物、Ge化合物、Ti化合物またはAl化合物から選ばれた1種またはそれ以上の化合物を用いて減圧下に重縮合を行う直接エステル化法、またはテレフタル酸ジメチルとエチレングリコールおよび必要により上記共重合成分をエステル交換触媒の存在下で反応させてメチルアルコールを留去しエステル交換させた後、重縮合触媒としてSb化合物、Ge化合物、Ti化合物また

は A 1 化合物から選ばれた 1 種またはそれ以上の化合物を用いて主として減圧下に重縮合を行うエステル交換法により製造される。

【 0 0 3 9 】

さらに熱可塑性ポリエステル³の極限粘度を増大させ、アセトアルデヒド含有量や環状エステル 3 量体含有量を低下させるために固相重合を行ってもよい。

【 0 0 4 0 】

前記のエステル化反応、エステル交換反応、溶融重縮合反応および固相重合反応は、回分式反応装置で行っても良いしまた連続式反応装置で行っても良い。これらいずれの方式においても、溶融重縮合反応は 1 段階で行っても良いし、また多段階に分けて行っても良い。固相重合反応は、溶融重縮合反応と同様、回分式装置や連続式装置で行うことが出来る。溶融重縮合と固相重合は連続で行っても良いし、分割して行ってもよい。

【 0 0 4 1 】

本発明に用いられる熱可塑性ポリエステルの製造に使用される S b 化合物としては、三酸化アンチモン、酢酸アンチモン、酒石酸アンチモン、酒石酸アンチモンカリ、オキシ塩化アンチモン、アンチモングリコレート、五酸化アンチモン、トリフェニルアンチモン等が挙げられる。S b 化合物は、生成ポリマー中の S b 残存量として 5.0 ~ 2 5 0 p p m の範囲になるように添加する。

【 0 0 4 2 】

本発明に用いられる熱可塑性ポリエステルの製造に使用される G e 化合物としては、無定形二酸化ゲルマニウム、結晶性二酸化ゲルマニウム、塩化ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラ n - ブトキシド、亜リン酸ゲルマニウム等が挙げられる。G e 化合物を使用する場合、その使用量は熱可塑性ポリエステル中の G e 残存量として 5 ~ 1 5 0 p p m、好ましくは 1 0 ~ 1 0 0 p p m、更に好ましくは 1 5 ~ 7 0 p p m である。

【 0 0 4 3 】

本発明に用いられる熱可塑性ポリエステルの製造に使用される T i 化合物としては、テトラエチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ n - プロピルチタネート、テトラ n - ブチルチタネート等のテトラアルキルチタネ

ートおよびそれらの部分加水分解物、蓚酸チタニル、蓚酸チタニルアンモニウム、蓚酸チタニルナトリウム、蓚酸チタニルカリウム、蓚酸チタニルカルシウム、蓚酸チタニルストロンチウム等の蓚酸チタニル化合物、トリメリット酸チタン、硫酸チタン、塩化チタン等が挙げられる。Ti 化合物は、生成ポリマー中の Ti 残存量として 0.1 ~ 10 ppm の範囲になるように添加する。

【 0 0 4 4 】

また、本発明に用いられる熱可塑性ポリエステル製造に使用される Al 化合物としては、具体的には、ギ酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、プロピオン酸アルミニウム、蓚酸アルミニウム、アクリル酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、安息香酸アルミニウム、トリクロロ酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、クエン酸アルミニウム、サリチル酸アルミニウムなどのカルボン酸塩、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、炭酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、ホスホン酸アルミニウムなどの無機酸塩、アルミニウムメトキサイド、アルミニウムエトキサイド、アルミニウム*n*-プロポキサイド、アルミニウム*iso*-プロポキサイド、アルミニウム*n*-ブトキサイド、アルミニウム*t*-ブトキサイドなどアルミニウムアルコキサイド、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムアセチルアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテートジ*iso*-プロポキサイドなどのアルミニウムキレート化合物、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物およびこれらの部分加水分解物、酸化アルミニウムなどが挙げられる。これらのうちカルボン酸塩、無機酸塩およびキレート化合物が好ましく、これらの中でもさらに塩基性酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウムおよびアルミニウムアセチルアセトネートがとくに好ましい。Al 化合物は、生成ポリマー中の Al 残存量として 5 ~ 200 ppm の範囲になるように添加する。

【 0 0 4 5 】

また、本発明に用いられる熱可塑性ポリエステル製造において、アルカリ金

属化合物またはアルカリ土類金属化合物を併用してもよい。アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物は、これら元素の酢酸塩等のカルボン酸塩、アルコキサイド等があげられ、粉体、水溶液、エチレングリコール溶液等として反応系に添加される。アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物は、生成ポリマー中のこれらの元素の残存量として1～50ppmの範囲になるように添加する。

前記の触媒化合物は、前記熱可塑性ポリエステル生成反応工程の任意の段階で添加することができる。

【0046】

また、安定剤として種々のリン化合物を使用することができる。本発明で使用するリン化合物としては、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸およびそれらの誘導体等が挙げられる。具体例としてはリン酸、リン酸トリメチルエステル、リン酸トリエチルエステル、リン酸トリブチルエステル、リン酸トリフェニールエステル、リン酸モノメチルエステル、リン酸ジメチルエステル、リン酸モノブチルエステル、リン酸ジブチルエステル、亜リン酸、亜リン酸トリメチルエステル、亜リン酸トリエチルエステル、亜リン酸トリブチルエステル、メチルホスホン酸、メチルホスホン酸ジメチルエステル、エチルホスホン酸ジメチルエステル、フェニールホスホン酸ジメチルエステル、フェニールホスホン酸ジエチルエステル、フェニールホスホン酸ジフェニールエステル等であり、これらは単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。リン化合物は、生成ポリマー中のリン残存量として5～100ppmの範囲になるように前記の熱可塑性ポリエステル生成反応工程の任意の段階で添加する。

【0047】

本発明に用いられる熱可塑性ポリエステル、特に、主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートから構成される熱可塑性ポリエステルの極限粘度は、好ましくは0.55～1.50デシリットル/グラム、より好ましくは0.58～1.30デシリットル/グラム、さらに好ましくは0.60～0.90デシリットル/グラムの範囲である。極限粘度が0.55デシリットル/グラム未満では、得られた包装材料等の機械的特性が悪い。また1.50デシリットル/グラムを越

える場合は、成型機等による溶融時に樹脂温度が高くなって熱分解が激しくなり、保香性に影響を及ぼす遊離の低分子量化合物が増加したり、包装材料が黄色に着色する等の問題が起こる。

【0048】

また本発明に用いられる熱可塑性ポリエステル、特に、主たる繰り返し単位がエチレン-2、6-ナフタレートから構成される熱可塑性ポリエステルの極限粘度は0.40~1.00デシリットル/グラム、好ましくは0.42~0.95デシリットル/グラム、さらに好ましくは0.45~0.90デシリットル/グラムの範囲である。極限粘度が0.40デシリットル/グラム未満では、得られた包装材料等の機械的特性が悪い。また、1.00デシリットル/グラムを越える場合は、成型機等による溶融時に樹脂温度が高くなって熱分解が激しくなり、保香性に影響を及ぼす遊離の低分子量化合物が増加したり、包装材料が黄色に着色する等の問題が起こる。

【0049】

本発明に用いられる熱可塑性ポリエステルのチップの形状は、シリンダー型、角型、球状または扁平な板状等の何れでもよい。その平均粒径は通常1.3~5 mm、好ましくは1.5~4.5 mm、さらに好ましくは1.6~4.0 mmの範囲である。例えば、シリンダー型の場合は、長さは1.3~4 mm、径は1.3~4 mm程度であるのが実用的である。球状粒子の場合は、最大粒子径が平均粒子径の1.1~2.0倍、最小粒子径が平均粒子径の0.7倍以上であるのが実用的である。また、チップの重量は10~30 mg/個の範囲が実用的である。

【0050】

一般的に熱可塑性ポリエステルは、製造工程中で発生する、共重合成分及び該共重合成分含量が熱可塑性ポリエステルのチップと同一である微粉、すなわち、ファインをかなりの量含んでいる。このようなファインは熱可塑性ポリエステルの結晶化を促進させる性質を持っており、多量に存在する場合には、このようなファインを含む前記ポリエステル組成物から成形したポリエステル包装材料の透明性が非常に悪くなったり、またボトルの場合には、ボトル口栓部結晶化時の収

縮量が規定値の範囲内に収まらずキャップで密栓できなくなるという問題が生じる。、本発明に用いられる熱可塑性ポリエステル中のファインの含有量は300ppm以下、好ましくは200ppm以下、さらに好ましくは100ppm以下が望ましい。

【0051】

本発明に用いられるメタキシリレン基含有ポリアミドは、メタキシリレンジアミン、もしくはメタキシリレンジアミンと全量の30%以下のパラキシリレンジアミンを含む混合キシリレンジアミンとジカルボン酸とから生成される構成単位を分子鎖中に少なくとも70モル%以上、さらに好ましくは75モル%以上、特に好ましくは80モル%以上含有したポリアミドである。

【0052】

また、本発明において特に好ましく用いられるポリアミドは、メタキシリレンジアミンとアジピン酸とからなる繰返し単位を少なくとも70モル%以上、さらに好ましくは75モル%以上、特に好ましくは80モル%以上含むポリアミドである。

【0053】

共重合成分としてのジカルボン酸としては、アジピン酸、セバシン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、ウンデカン酸、ウンデカジオン酸、ドデカンジオン酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、キシリレンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸類が使用できる。

【0054】

また、共重合成分としてのジアミン成分としては、エチレンジアミン、1-メチルエチレンジアミン、1,3-プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン類、シクロヘキサンジアミン、ビス-(4,4'-アミノヘキシル)メタン等の脂環式ジ

アミン類、パラービスー（2-アミノエチル）ベンゼンのような芳香族ジアミン類が使用できる。

これらのジカルボン酸やジアミンは、1種もしくは2種以上を任意の割合で組み合わせても使用できる。

【0055】

前記、ジアミン及び、ジカルボン酸以外にも、 ϵ -カプロラクタムやラウロラクタム等のラクタム類、アミノカプロン酸、アミノウンデカン酸等のアミノカルボン酸類、パラ-アミノメチル安息香酸のような芳香族アミノカルボン酸等も共重合成分として使用できる。とりわけ、 ϵ -カプロラクタムの使用が望ましい。

【0056】

これら重合体の例としてはポリメタキシリレンアジパミド、ポリメタキシリレンセバカミド、ポリメタキシリレンスペラミド等のような単独重合体、及びメタキシリレンジアミン／アジピン酸／イソフタル酸共重合体、メタキシリレン／パラキシリレンアジパミド共重合体、メタキシリレン／パラキシリレンピペラミド共重合体、メタキシリレン／パラキシリレンアゼラミド共重合体、メタキシリレンジアミン／アジピン酸／イソフタル酸／ ω -アミノカプロン酸共重合体等が挙げられる。

【0057】

前記のメタキシリレン基含有ポリアミドは、ジアミンとジカルボン酸から生成するアミノカルボン酸塩の水溶液を加圧下および常圧下に加熱し、水および重縮合反応で生ずる水を除去しながら熔融状態で重縮合させる方法、あるいはジアミンとジカルボン酸を加熱し、熔融状態で常圧下、あるいは引き続き真空下に直接反応させて重縮合させる方法等により製造することができる。また、これらの熔融重縮合反応により得られた前記ポリアミドのチップを固相重合することによって、さらに高粘度のメタキシリレン基含有ポリアミドを得ることができる。

前記のメタキシリレン基含有ポリアミドの重縮合反応は、回分式反応装置で行っても良いしまた連続式反応装置で行っても良い。

前記メタキシリレン基含有ポリアミドの製造の際には、熱劣化によるゲル化を防止するための安定剤として、リン化合物を添加して重合することが好ましい。

【0058】

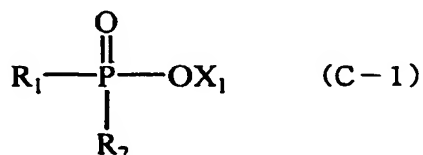
本発明に用いられるメタキシリレン基含有ポリアミド中の前記リン化合物由来のリン原子含有量をZとすると、 $0 < Z \leq 500 \text{ ppm}$ の範囲である。下限は好ましくは0.1 ppmであり、より好ましくは1 ppmであり、さらに好300であり、さらに好ましくは250 ppmである。Zが0、すなわちリン原子が全く含まれていないと、重縮合時のゲル化防止効果が劣る。一方、Zが500 ppmより多いとゲル化防止効果に限界が認められ、かつ不経済である。

【0059】

前記メタキシリレン基含有ポリアミド中に添加するリン化合物としては、下記化学式(C-1)～(C-4)で表される化合物から選ばれる少なくとも1つを用いることが好ましい。

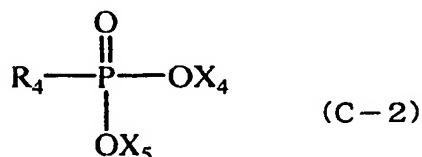
【0060】

【化1】



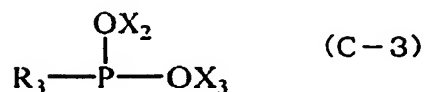
【0061】

【化2】



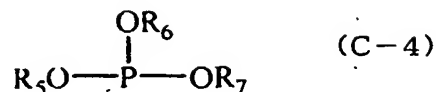
【0062】

【化3】



【0063】

【化4】



【0064】

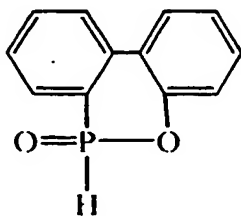
(ただし、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_7$ は水素、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基またはアリールアルキル基、 $\text{X}_1 \sim \text{X}_5$ は水素、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アリールアルキル基またはアルカリ金属、あるいは各式中の $\text{X}_1 \sim \text{X}_5$ と $\text{R}_1 \sim \text{R}_7$ のうちそれぞれ1個は互いに連結して環構造を形成してもよい)

【0065】

化学式(C-1)で表されるホスフィン酸化合物としては、ジメチルホスフィン酸、フェニルメチルホスフィン酸、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸リチウム、次亜リン酸エチル、

【0066】

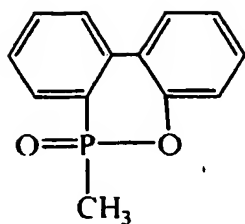
【化5】



または

【0067】

【化 6】



の化合物およびこれらの加水分解物、ならびに上記ホスフィン酸化合物の縮合物などがある。

【0068】

化学式 (C-2) で表される亜ホスホン酸化合物としては、フェニル亜ホスホン酸、フェニル亜ホスホン酸ナトリウム、フェニル亜ホスホン酸カリウム、フェニル亜ホスホン酸リチウム、フェニル亜ホスホン酸エチルなどがある。

【0069】

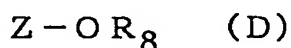
化学式 (C-3) で表されるホスホン酸化合物としてはフェニルホスホン酸、エチルホスホン酸、フェニルホスホン酸ナトリウム、フェニルホスホン酸カリウム、フェニルホスホン酸リチウム、フェニルホスホン酸ジエチル、エチルホスホン酸ナトリウム、エチルホスホン酸カリウムなどがある。

【0070】

化学式 (C-4) で表される亜リン酸化合物としては、亜リン酸、亜リン酸水素ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル、ピロ亜リン酸などがある。

【0071】

また、下記化学式 (D) で表されるアルカリ金属含有化合物を添加すると、本発明のポリエステル組成物の熱安定性が更に向上する。



(ただし、Zはアルカリ金属、 R_g は水素、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、 $-C(O)CH_3$ または $-C(O)OZ'$ 、(Z' は水素、アルカリ金属))

【 0 0 7 2 】

化学式 (D) で表されるアルカリ化合物としては、水酸化ナトリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムプロポキシド、ナトリウムブトキシド、カリウムメトキシド、リチウムメトキシド、酢酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、およびアルカリ土類金属を含むアルカリ土類化合物などが挙げられるが、いずれもこれらの化合物に限定されるものではない。

【 0 0 7 3 】

本発明に用いられるメタキシリレン基含有ポリアミド中の全アルカリ金属の含有量（前記リン系安定剤に含まれるアルカリ金属原子の量と前記アルカリ金属化合物に含まれるアルカリ金属原子の量との合計量）が、同ポリアミド中のリン原子の含有量の 1. 0 ～ 6. 0 倍モルであることが好ましい。下限はより好ましくは 1. 5 倍モル、さらに好ましくは 2. 0 倍モル、特に好ましくは 2. 3 倍モル、最も好ましくは 2. 5 倍モルであり、上限はより好ましくは、 5. 5 倍モル、更に好ましくは 5. 0 倍モルである。全アルカリ金属の含有量がリン原子含有量の 1. 0 倍モルより少ないと、ゲル化が促進されやすくなる。一方、全アルカリ金属の含有量がリン原子含有量の 6. 0 倍モルより多いと、重合速度が遅くなり、粘度も十分に上がらず、かつ特に減圧系ではかえってゲル化が促進され不経済である。

【 0 0 7 4 】

本発明で使用する前記化学式 (C-1) ～ (C-4) , 及び化学式 (D) で表される化合物はそれぞれ単独で用いてもよいが、特に併用して用いる方が、ポリエステル組成物の熱安定性が向上するので好ましい。

【 0 0 7 5 】

本発明で用いられるメタキシリレン基含有ポリアミドに前記リン化合物や前記アルカリ金属含有化合物を配合するには、ポリアミドの重合前の原料、重合中にこれらを添加するかあるいは前記重合体に熔融混合してもよい。

またこれらの化合物は同時に添加してもよいし、別々に添加してもよい。

【 0 0 7 6 】

本発明に用いられるメタキシリレン基含有ポリアミドの相対粘度は、 1. 3 ～

4. 0、好ましくは1. 5～3. 0、より好ましくは1. 7～2. 5、さらに好ましくは1. 8～2. 0の範囲である。相対粘度が1. 3以下では分子量が小さすぎて、本発明のポリエステル組成物からなる包装材料の機械的性質に劣ることがある。逆に相対粘度が4. 0以上では、前記ポリアミドの重合に長時間を要し、ポリマーの劣化や好ましくない着色の原因となる場合があるだけでなく、生産性が低下しコストアップ要因となることがある。

【0077】

また、本発明に用いられるメタキシリレン基含有ポリアミドの末端アミノ基濃度 ($\mu\text{mol/g}$) をAEG、またメタキシリレン基含有ポリアミドの末端カルボキシル基濃度 ($\mu\text{mol/g}$) をCEGとした場合、CEGに対するAEGの比 (AEG/CEG) が、1. 05以上であることが好ましい。メタキシリレン基含有ポリアミド中の末端カルボキシル基濃度に対する末端アミノ基濃度の比 (AEG/CEG) が1. 05より小さい場合は、本発明のポリエステル包装材料の風味保持性が乏しくなり、このようなポリエステル包装材料は低フレーバー飲料用の容器としては実用性に乏しい場合がある。また、メタキシリレン基含有ポリアミド中の末端カルボキシル基濃度に対する末端アミノ基濃度の比 (AEG/CEG) が20を超える場合は、得られたポリエステル包装材料の着色が激しくなり商品価値がなくなるので好ましくない。

【0078】

本発明に用いられるメタキシリレン基含有ポリアミドのチップの形状は、シリンダー型、角型、球状または扁平な板状等の何れでもよい。その平均粒径は通常1. 0～5 mm、好ましくは1. 2～4. 5 mm、さらに好ましくは1. 5～4. 0 mmの範囲である。例えば、シリンダー型の場合は、長さは1. 0～4 mm、径は1. 0～4 mm程度であるのが実用的である。球状粒子の場合は、最大粒子径が平均粒子径の1. 1～2. 0倍、最小粒子径が平均粒子径の0. 7倍以上であるのが実用的である。また、チップの重量は5～30 mg/個の範囲が実用的である。

【0079】

本発明のポリエステル組成物を下記の測定法(5)に記載した方法で射出成形

して得られた成形体のアセトアルデヒド含有量 (A_t) (ppm) と、射出成形前のポリエステル組成物のアセトアルデヒド含有量 (A_0) (ppm) との差 ($A_t - A_0$) が、20 ppm 以下、好ましくは 15 ppm 以下、さらに好ましくは 10 ppm 以下、最も好ましくは 5 ppm 以下であることが好ましい。射出成形前後のアセトアルデヒド含有量の差 ($A_t - A_0$) が 20 ppm を超える場合には、得られたポリエステル包装材料の香味保持性が悪くなる。また、射出成形前後のアセトアルデヒド含有量の差 ($A_t - A_0$) の下限は 1 ppm であり、これ以下に低減するにはポリエステル包装材料の生産条件を非生産的な条件にしなければならず、不経済である。

【0080】

射出成形後のアセトアルデヒド含有量 (A_t) と射出成形前のアセトアルデヒド含有量 (A_0) との差 ($A_t - A_0$) が 20 ppm 以下のポリエステル組成物は、アセトアルデヒド含有量が 5 ppm 以下の熱可塑性ポリエステルか、あるいはアセトアルデヒド含有量が 10 ppm 以下で、かつ残存する重縮合触媒を失活処理した熱可塑性ポリエステルを構成成分として用いることによって得ることができる。熱可塑性ポリエステル中の重縮合触媒を失活処理する方法としては、溶融重縮合後や固相重合後に熱可塑性ポリエステルチップを水や水蒸気または水蒸気含有気体と接触処理する方法が挙げられる。また重縮合触媒を失活させる別の手段として、リン化合物を溶融重縮合後または固相重合後のポリエステルの溶融物に添加、混合して重合触媒を不活性化する方法が挙げられる。

【0081】

また、前記の差 ($A_t - A_0$) が 20 ppm 以下のポリエステル組成物は、アセトアルデヒド含有量が 10 ppm 以下の熱可塑性ポリエステルとメタキシリレン基含有ポリアミドとからなるポリエステル組成物を水や水蒸気または水蒸気含有気体と接触処理することによっても得ることが出来る。

【0082】

本発明のポリエステル包装材料は、前記ポリエステル包装材料中のリン原子含有量 (Y) が、下記 (2) 式を満足することを特徴とする。

$$5 \text{ ppm} \leq Y \leq 200 \text{ ppm} \quad (2)$$

【 0 0 8 3 】

前記ポリエステル包装材料中のリン原子含有量 (Y) の下限は、好ましくは 6 p p m であり、より好ましくは 7 p p m であり、さらに好ましくは 8 p p m であることが好ましい。また前記ポリエステル包装材料中のリン原子含有量 (Y) の上限は、好ましくは 1 8 0 p p m であり、より好ましくは 1 6 0 p p m であり、さらに好ましくは 1 3 0 p p m であることが好ましい。

【 0 0 8 4 】

前記ポリエステル包装材料中のリン原子含有量 (Y) が 5 p p m 未満の場合は、着色が激しかったり、焼けすじや未溶融物が発生しやすくなり、その結果、ポリエステル包装材料の外観が悪くなる。一方、前記ポリエステル包装材料中のリン原子含有量 (Y) が 2 0 0 p p m より多い場合は、焼けすじや未溶融物の発生はほとんどみられないが、透明性や香味保持性が悪くなる。

【 0 0 8 5 】

本発明のポリエステル包装材料中のアセトアルデヒド含有量は 2 0 p p m 以下、好ましくは 1 5 p p m 以下、さらに好ましくは 1 0 p p m 以下である。本発明のポリエステル包装材料中のアセトアルデヒド含有量が 2 0 p p m を超える場合には、ポリエステル包装材料の香味保持性が悪くなる。また、ポリエステル包装材料中のアセトアルデヒド含有量の下限值は 3 p p m であり、これ以下に低減するには採算を度外視した成形となり問題である。

【 0 0 8 6 】

本発明のポリエステル包装材料は、これを 2 9 0 ℃ で 3 0 分間溶融処理した時のアセトアルデヒド含有量の増加量 ($\Delta A A$) (p p m) が、2 0 p p m 以下、好ましくは 1 5 p p m 以下、さらに好ましくは 1 3 p p m 以下、である。溶融処理した時のアセトアルデヒド含有量の増加量 ($\Delta A A$) (p p m) が 2 0 p p m を超える場合は、使用済み後の P E T ボトルなどのリサイクル回収品を一部用いてポリエステル包装材料を成形する際、得られたポリエステル包装材料の A A 含有量を目的の値に低下させることが非常に困難となったり、またバージン P E T へのリサイクル回収品の混合比率を極端に低下させなければならなくなる。

【 0 0 8 7 】

また、本発明のポリエステル包装材料は、これを 290℃で 30 分間溶融処理した時の熱可塑性ポリエステル由来の環状エステル 3 量体の増加量 (ΔCT_2) が 0.40 重量%以下、好ましくは 0.38 重量%以下、さらに好ましくは 0.35 重量%以下であることが望ましい。290℃の温度で 60 分間溶融した時の環状エステル 3 量体の増加量 (ΔCT_2) が 0.40 重量%を越える場合は、中空成形体の透明性が非常に悪化するとともに、香味保持性も悪くなり問題である。また、使用済み後の PET ボトルなどのリサイクル回収品を一部用いてポリエステル包装材料を成形する際、得られたポリエステル包装材料の透明性が悪くなり、バージン PET へのリサイクル回収品の混合比率を極端に低下させなければならなくなる。

【0088】

ポリエステル包装材料を 290℃で 30 分間溶融処理した時の前記環状エステル 3 量体の増加量 (ΔCT_2) を 0.40 重量%以下に維持するためには、290℃の温度で 30 分間溶融処理した時の環状エステル 3 量体の増加量 (ΔCT_1) が 0.40 重量%以下、好ましくは 0.35 重量%以下、さらに好ましくは 0.30 重量%以下の熱可塑性ポリエステルを用いることが必要である。290℃の温度で 30 分間溶融処理した時の環状エステル 3 量体の増加量 (ΔCT_1) が 0.40 重量%を越える熱可塑性ポリエステルを用いると、ポリエステル組成物を成形する際の樹脂溶融時に環状エステル 3 量体量が増加し、加熱処理条件によっては加熱金型表面へのオリゴマー付着が急激に増加し、得られた中空成形体等の透明性が非常に悪化する。

【0089】

290℃の温度で 30 分間溶融した時の環状エステル 3 量体の増加量 (ΔCT_1) が 0.40 重量%以下である熱可塑性ポリエステルは、溶融重縮合後や固相重縮合後に得られた熱可塑性ポリエステルに残存する重縮合触媒を失活処理することにより製造することができる。熱可塑性ポリエステル中の重縮合触媒を失活処理する方法としては、前記したと同じ方法を用いることができる。

【0090】

なお、熱可塑性ポリエステルが PET の場合は、環状エステル 3 量体とは、テ

レフタル酸とエチレングリコールとから構成される環状 3 量体のことである。

【 0 0 9 1 】

本発明のポリエステル包装材料中の熱可塑性ポリエステル由来の環状エステル 3 量体の含有量は、好ましくは 0. 5 0 重量%以下、より好ましくは 0. 4 5 重量%以下、さらに好ましくは 0. 4 0 重量%以下であることが好ましい。ポリエステル包装材料中の熱可塑性ポリエステル由来の環状エステル 3 量体の含有量が 0. 5 0 重量%を超える場合には、加熱金型表面へのオリゴマー付着が急激に増加し、これが原因で得られた中空成形体の透明性が非常に悪化するとともに、香味保持性も悪くなり問題である。

【 0 0 9 2 】

ポリエステル包装材料中の熱可塑性ポリエステル由来の環状エステル 3 量体の含有量を 0. 5 0 重量%以下に維持するためには、ポリエステル組成物中の前記環状エステル 3 量体の含有量は、好ましくは 0. 5 0 重量%以下、より好ましくは 0. 4 5 重量%以下、さらに好ましくは 0. 4 0 重量%以下であることが必要である。ポリエステル包装材料が耐熱性中空成形体の場合には、成形に用いるポリエステル組成物中の環状エステル 3 量体の含有量が 0. 5 0 重量%を超える場合には、加熱金型表面への環状エステル 3 量体等のポリエステル由来のオリゴマー付着が経時的に増加し、金型清浄化のための掃除に多大な労力がかると同時に成形中断による経済的な損失をこうむることになる。下限値は 0. 1 0 重量%であり、これ以下に低減するには採算を度外視したポリエステルの製造条件を採用せねばならず、問題である。

【 0 0 9 3 】

本発明のポリエステル包装材料中のメタキシリレン基含有環状アミド 1 量体の含有量は 0. 3 重量%以下、好ましくは 0. 2 8 重量%以下、さらに好ましくは 0. 2 5 重量%以下であることが好ましい。ポリエステル包装材料中の前記環状アミド 1 量体の含有量が 0. 3 重量%を超える場合には、ポリエステル包装材料に充填された内容物の香味保持性が悪くなり問題である。

【 0 0 9 4 】

これを達成するためには、本発明のポリエステル組成物中のメタキシリレン基

含有環状アミド1量体の含有量が0.3重量%以下、好ましくは0.28重量%以下、さらに好ましくは0.25重量%以下であることが好ましい。

【0095】

ポリエステル組成物中の環状アミド1量体の含有量が0.3重量%を超える場合には、耐熱性が向上したポリエステル包装材料成形時の金型内面や金型のガスの排気口、排気管に異物が付着するために生じる金型汚れが非常に激しくなる。

【0096】

前記ポリエステル組成物中または前記ポリエステル包装材料中の、前記環状アミド1量体の含有量の下限は、経済的な理由などから、0.001ppmであることが好ましい。環状アミド1量体は下記に記載する高速液体クロマトグラフ法によって測定する。

【0097】

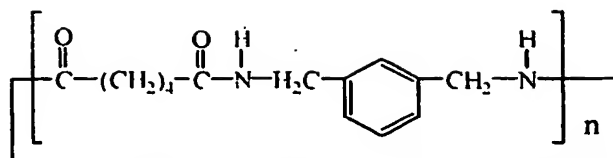
なお、前記メタキシリレン基含有ポリアミドには、環状アミド1量体以外に、メタキシリレンジアミンとアジピン酸等のジカルボン酸からなる環状アミド2量体、環状アミド3量体及び環状アミド4量体等の環状オリゴマー、アジピン酸等のジカルボン酸およびメタキシリレンジアミン等の未反応モノマー、およびメタキシリレンジアミンとアジピン酸等のジカルボン酸とからなる線状2量体、線状3量体等の線状オリゴマーが含まれている。重縮合方法や重縮合条件、あるいは生成ポリアミドの分子量等によってもそれらの含有量は異なるが、一例として環状アミド1量体は0.2～1.3重量%、環状アミド2量体は0.1～1.5重量%、環状アミド3量体は0.1～1.0重量%、環状アミド4量体は0.005～0.5重量%、また未反応モノマー類は0.1～2000ppmのオーダーである。

【0098】

ここで、メタキシリレン基含有ポリアミドがメタキシリレンジアミンとアジピン酸とから構成されるポリアミドである場合は、環状オリゴマーの化学式は下記の式で表され、 $n=1$ の場合が環状アミド1量体である。

【0099】

【化 7】



(上記式 1 中、 n は 1 ～ 4 の整数を表す。)

【0100】

本発明のポリエステル組成物やポリエステル包装材料中の環状アミド 1 量体の含有量を前記の値に調整する方法は、特に制限はなく、例えば下記のようにして製造することができる。すなわち、熱可塑性ポリエステルに対するメタキシリレン基含有ポリアミドの配合量に応じて、前記ポリエステル組成物中やポリエステル包装材料中の環状アミド 1 量体の含有量が本発明の請求範囲の値を満足するように、環状アミド 1 量体含有量を減少させたメタキシリレン基含有ポリアミドを用いることによって達成することができる。また、メタキシリレン基含有ポリアミドを含むポリエステル組成物、あるいは前記ポリエステル組成物から得られたポリエステル包装材料を水や有機溶剤などによって、前記の環状体を抽出除去することによっても達成することができる。前記環状アミド 1 量体含有量の少ないメタキシリレン基含有ポリアミドを製造する方法も何ら制限はなく、水や有機溶剤による抽出、重縮合条件の変更、減圧加熱処理およびこれらの方法を組合わせた方法等を挙げることができる。

【0101】

本発明のポリエステル包装材料の極限粘度は、好ましくは 0.55 ～ 1.00 デシリットル／グラム、より好ましくは 0.58 ～ 0.95 デシリットル／グラム、さらに好ましくは 0.60 ～ 0.90 デシリットル／グラムの範囲である。発明のポリエステル組成物には、必要に応じて他の添加剤、例えば、公知の紫外線吸収剤、酸化防止剤、酸素吸収剤、酸素捕獲剤、外部より添加する滑剤や反応中に内部析出させた滑剤、離型剤、核剤、安定剤、帯電防止剤、顔料などの各種

の添加剤を配合してもよい。また、紫外線遮断性樹脂、耐熱性樹脂、使用済みポリエチレンテレフタレートボトルからの回収品等を適当な割合で混合することも可能である。

【0102】

また、本発明のポリエステル包装材料がフィルムの場合には、滑り性、巻き性、耐ブロッキング性などのハンドリング性を改善するために、ポリエステル組成物中に炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、リン酸リチウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム等の無機粒子、蔞酸カルシウムやカルシウム、バリウム、亜鉛、マンガン、マグネシウム等のテレフタル酸塩等の有機塩粒子やジビニルベンゼン、スチレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸またはメタクリル酸のビニル系モノマーの単独または共重合体等の架橋高分子粒子などの不活性粒子を配合させることが出来る。

【0103】

本発明のポリエステル包装材料は、公知の製造方法によって得ることができる。以下には、代表例として、熱可塑性ポリエステルがポリエチレンテレフタレート（PET）の場合、種々のポリエステル包装材料の簡単な製法を説明する。

【0104】

本発明のポリエステル包装材料用の樹脂組成物は、従来公知の方法により前記の熱可塑性ポリエステルと前記のポリアミドを混合して得ることができる。例えば、前記のポリアミドチップと前記の熱可塑性ポリエステルチップとをタンブラー、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー等でドライブレンドしたもの、さらにドライブレンドした混合物を一軸押出機、二軸押出機、ニーダー等で1回以上溶融混合したもの、さらには必要に応じて溶融混合物を高真空下または不活性ガス雰囲気下で固相重合したものなどが挙げられる。

【0105】

さらに、前記ポリアミドを粉砕して用いてもよい。特に前記ポリアミドを少量用いる組成物の場合は好都合ことがある。粉砕した場合の粒径は約10メッシュ以下が好ましい。また前記ポリアミドをヘキサフロロイソプロパノールなどの溶剤に溶解させた溶液を熱可塑性ポリエステルのチップの表面に付着させる方法

、前記ポリアミド製の部材が存在する空間内で、前記熱可塑性ポリエステルを前記部材に衝突接触させて前記熱可塑性ポリエステルチップ表面に前記ポリアミドを付着させる方法などが挙げられる。

【 0 1 0 6 】

本発明のポリエステル包装材料がシート状物である場合は、例えば、押出機とダイを備えた一般的なシート成形機を用いて製造することができる。

【 0 1 0 7 】

またこのシート状物は、圧空成形、真空成形によりカップ状やトレイ状に成形することもできる。また、本発明のポリエステル包装材料は、電子レンジおよび／またはオーブンレンジ等で食品を調理したり、あるいは冷凍食品を加熱するためのトレイ状容器の用途にも用いることができる。この場合は、シート状物をトレイ形状に成形後、熱結晶化させて耐熱性を向上させる。

【 0 1 0 8 】

本発明のポリエステル包装材料が延伸フィルムである場合は、射出成形もしくは押出成形して得られたシート状物を、通常 P E T の延伸に用いられる一軸延伸、逐次二軸延伸、同時二軸延伸のうちの任意の延伸方法を用いて成形される。

【 0 1 0 9 】

延伸フィルムを製造するに当たっては、延伸温度は通常は 8 0 ～ 1 3 0 ℃ である。延伸は一軸でも二軸でもよいが、好ましくはフィルム実用物性の点から二軸延伸である。延伸倍率は一軸の場合であれば通常 1 . 1 ～ 1 0 倍、好ましくは 1 . 5 ～ 8 倍の範囲で行い、二軸延伸であれば縦方向および横方向ともそれぞれ通常 1 . 1 ～ 8 倍、好ましくは 1 . 5 ～ 5 倍の範囲で行えばよい。また、縦方向倍率／横方向倍率は通常 0 . 5 ～ 2、好ましくは 0 . 7 ～ 1 . 3 である。得られた延伸フィルムは、さらに熱固定して、耐熱性、機械的強度を改善することもできる。熱固定は通常緊張下、1 2 0 ℃ ～ 2 4 0、好ましくは 1 5 0 ～ 2 3 0 ℃ で、通常数秒～数時間、好ましくは数十秒～数分間行われる。

【 0 1 1 0 】

中空成形体を製造するにあたっては、本発明の P E T 組成物から成形したプリフォームを延伸ブロー成形してなるもので、従来 P E T のブロー成形で用いられ

ている装置を用いることができる。具体的には例えば、射出成形または押出成形で一旦プリフォームを成形し、そのままあるいは口栓部、底部を加工後、それを再加熱し、ホットパリソン法あるいはコールドパリソン法などの二軸延伸ブロー成形法が適用される。この場合の成形温度、具体的には成形機のシリンダー各部およびノズルの温度は通常 260～310℃の範囲である。延伸温度は通常 70～120℃、好ましくは 90～110℃で、延伸倍率は通常縦方向に 1.5～3.5 倍、円周方向に 2～5 倍の範囲で行えばよい。得られた中空成形体は、そのまま使用できるが、特に果汁飲料、ウーロン茶などのように熱充填を必要とする飲料の場合には一般的に、さらにブロー金型内で熱固定処理を行い、耐熱性を付与して使用される。熱固定は通常、圧空などによる緊張下、100～200℃、好ましくは 120～180℃で、数秒～数時間、好ましくは数秒～数分間行われる。

【0111】

また、口栓部に耐熱性を付与するために、射出成形または押出成形により得られたプリフォームの口栓部を遠赤外線や近赤外線ヒータ設置オーブン内で結晶化させたり、あるいはボトル成形後に口栓部を前記のヒータで結晶化させる。

【0112】

また、本発明のポリエステル包装材料は、積層成形体や積層フィルム等の一構成層であることができる。特に、PETとの積層体の形で容器等に使用される。積層成形体の例としては、本発明のポリエステル包装材料からなる外層とPET内層との二層から構成される二層構造あるいは本発明のポリエステル包装材料からなる内層とPET外層との二層から構成される二層構造の成形体、本発明のポリエステル包装材料を含む中間層とPETの外層および最内層から構成される三層構造あるいは本発明のポリエステル包装材料を含む外層および最内層とPETの中間層から構成される三層構造の成形体、本発明のポリエステル包装材料を含む中間層とPETの最内層、中心層および最内層から構成される五層構造の成形体等が挙げられる。PET層には、他のガスバリアー性樹脂、紫外線遮断性樹脂、耐熱性樹脂、使用済みポリエチレンテレフタレートボトルからの回収品等を適当な割合で混合使用することができる。

【 0 1 1 3 】

また、その他の積層成形体の例としては、ポリオレフィン等の熱可塑性ポリエステル以外の樹脂との積層成形体、紙や金属板等の異種の基材との積層成形体が挙げられる。

【 0 1 1 4 】

前記の積層成形体の厚み及び各層の厚みには特に制限は無い。また前記の積層成形体は、シート状物、フィルム状物、板状物、中空体、容器等、種々の形状で使用可能である。

【 0 1 1 5 】

前記の積層体の製造は、樹脂層の種類に対応した数の押出機と多層多種ダイスを使用して共押出しにより行うこともできるし、また樹脂層の種類に対応した数の射出機と共射出ランナーおよび射出型を使用して共射出により行うこともできる。

【 0 1 1 6 】

本発明のポリエステル包装材料は、ラミネート金属板の片面あるいは両面にラミネートするフィルムであることができる。用いられる金属板としては、ブリキ、ティンフリースチール、アルミニウム等が挙げられる。

【 0 1 1 7 】

ラミネート法としては、従来公知の方法が適用でき、特に限定されないが、有機溶剤フリーが達成でき、残留溶剤による食料品の味や臭いに対する悪影響が回避できるサーマルラミネート法で行うことが好ましい。なかでも、金属板の通電加工によるサーマルラミネート法が特に推奨される。また、両面ラミネートの場合は、同時にラミネートしてもよいし、逐次でラミネートしてもよい。

なお、接着剤を用いてフィルムを金属板にラミネートできることはいうまでもない。

【 0 1 1 8 】

また、金属容器は、前記ラミネート金属板を用いて成形することによって得られる。前記金属容器の成形方法は特に限定されるものではない。また、金属容器の形状も特に限定されるものではないが、絞り成型、絞りしごき成型、ストレッ

チドロ-成型等の成型加工により製缶されるいわゆる 2 ピース缶への適用が好ましいが、例えばレトルト食品やコーヒー飲料等の食料品を充填するのに好適な天地蓋を巻締めて内容物を充填する、いわゆる 3 ピース缶へも適用可能である。なお、本発明における、主な特性値の測定法を以下に説明する。

【 0 1 1 9 】

【実施例】

以下本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定させるものではない。なお、本明細書中における主な特性値の測定法を以下に説明する。

【 0 1 2 0 】

(評価方法)

(1) ポリエステル、ポリエステル組成物およびポリエステル包装材料の極限粘度 (I V)

1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン/フェノール (2 : 3 重量比) 混合溶媒中 3 0 °C での溶液粘度から求めた。(単位はデシリットル/グラム)

【 0 1 2 1 】

(2) ポリエステル中に共重合されたジエチレングリコール含有量 (以下「D E G 含有量」という)

メタノールにより分解し、ガスクロマトグラフィーにより D E G 量を定量し、全グリコール成分に対する割合 (モル%) で表した。

【 0 1 2 2 】

(3) ポリエステル、ポリエステル組成物およびポリエステル包装材料の環状エステル 3 量体の含有量 (以下「C T 含有量」という) (重量%)

試料 3 0 0 m g をヘキサフルオロイソプロパノール/クロロフォルム混合液 (容量比 = 2 / 3) 3 m l に溶解し、さらにクロロフォルム 3 0 m l を加えて希釈する。これにメタノール 1 5 m l を加えてポリマーを沈殿させた後、濾過する。濾液を蒸発乾固し、ジメチルフォルムアミド 1 0 m l で定容とし、高速液体クロマトグラフ法により環状エステル 3 量体を定量した。

【 0 1 2 3 】

(4) ポリエステル、ポリエステル組成物およびポリエステル包装材料のアセトアルデヒド含有量（以下「AA含有量」という）（ppm）

試料／蒸留水＝1グラム／2ccを窒素置換したガラスアンプルに入れたあと、窒素シール下にアンプル上部を溶封し、160℃で2時間抽出処理を行い、冷却後抽出液中のアセトアルデヒドを高感度ガスクロマトグラフィーで測定し、濃度をppmで表示した。

【0124】

(5) ポリエステル組成物の射出成形前後のアセトアルデヒド含有量の差（以下「 $A_t - A_0$ 」という）（ppm）

窒素気流下で100℃で乾燥したポリエステル組成物を名機製作所製M-150C（DM）射出成形機により、シリンダー温度290℃において、10℃の水で冷却した段付平板金型（表面温度約22℃）を用いて段付成形板を射出成形する。得られた段付成形板は、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11mmの厚みの約3cm×約5cm角のプレートを階段状に備えたもので、1個の重量は約146gである。2mm厚みのプレートより試料を採取し、(4)の測定方法によってアセトアルデヒド含有量（ A_t ）を求め、下記の式より射出成形前後のアセトアルデヒド含有量の差を求める。

射出成形前後のアセトアルデヒド含有量の差（ $A_t - A_0$ ）（ppm）＝
 射出成形後の段付成形板のアセトアルデヒド含有量（ A_t ）（ppm）－
 射出成形前の乾燥したポリエステル組成物のアセトアルデヒド含有量（ A_0 ）
 （ppm）

【0125】

(6) ポリエステル包装材料の溶融処理時のアセトアルデヒド含有量の増加量（以下「 ΔAA 」という）（ppm）

ポリエステル包装材料より約1～3mm角の試料3gを採取し、これをガラス製試験管に入れて約70℃で真空乾燥したあと常圧窒素雰囲気下で290℃のオイルバスに30分浸漬させて溶融処理する。溶融処理時のアセトアルデヒド含有量の増加量は、次式により求める。

溶融処理時のアセトアルデヒド含有量の増加量（ppm）＝

溶融処理後のアセトアルデヒド含有量 (ppm) -

溶融処理前の乾燥後のアセトアルデヒド含有量 (ppm)

【0126】

(7) ポリエステルの溶融時の環状エステル3量体増加量 (以下「 ΔCT_1 量」という) (重量%) およびポリエステル包装材料の溶融時の環状エステル3量体増加量 (以下「 ΔCT_2 量」という) (重量%)

乾燥したポリエステルチップあるいはポリエステル包装材料、3gをガラス製試験管に入れ、常圧窒素雰囲気下で290℃のオイルバスに30分浸漬させ溶融させる。ポリエステル包装材料は約1~3mm角の大きさにカットして測定に供する。

ポリエステル溶融時の環状エステル3量体増加量 (ΔCT_1 量) およびポリエステル包装材料の溶融時の環状エステル3量体増加量 (ΔCT_2 量) は、次式により求める。

溶融時の環状エステル3量体増加量 (重量%) =

溶融後の環状エステル3量体含有量 (重量%) -

溶融前の環状エステル3量体含有量 (重量%)

【0127】

(8) メタキシリレン基含有ポリアミドの相対粘度 (以下「 R_v 」という)

試料0.25gを96%硫酸25mlに溶解し、この溶液10mlをオストワルド粘度管にて20℃で測定、下式より求めた。

$$R_v = t / t_0$$

t_0 : 溶媒の落下秒数

t : 試料溶液の落下秒数

【0128】

(9) メタキシリレン基含有ポリアミドおよびポリエステル包装材料の環状アミド1量体含有量 (以下「CM含有量」という) (重量%)

試料100mgをヘキサフルオロイソプロパノール/クロロフォルム混合液 (容量比=2/3) 3mlに溶解し、さらにクロロフォルム20mlを加えて希釈し、メタノール10mlを加える。これをエバポレータにより濃縮し、ジメチル

フォルムアミド 20 ml に再溶解する。遠心濾過後、高速液体クロマトグラフ法により定量した。

【0129】

(10) メタキシリレン基含有ポリアミド、ポリエステル組成物およびポリエステル包装材料のリン原子含有量 (ppm) (以下、ポリエステル組成物中のリン原子含有量を「X」、ポリエステル包装材料のリン原子含有量を「Y」という)

試料を炭酸ソーダ共存下において乾式灰化分解するか、硫酸・硝酸・過塩素酸系または硫酸・過酸化水素水系において湿式分解し、リンを正リン酸とする。ついで、1 mol/L 硫酸溶液中においてモリブデン酸塩を反応させてリンモリブデン酸とし、これを硫酸ヒドラジンで還元して生ずるヘテロポリ青の 830 nm の吸光度を吸光光度計 (島津 UV-150-02) で測定して、比色定量する。

【0130】

(11) ファインの含有量の測定

樹脂約 0.5 kg を、JIS-Z8801 による呼び寸法 1.7 mm の金網をはった篩 (直径 30 cm) の上に乗せ、テラオカ社製揺動型篩い振とう機 SNF-7 で 1800 rpm で 1 分間篩った。この操作を繰り返し、樹脂を合計 20 kg 篩った。

篩の下にふるい落とされたファインは、イオン交換水で洗浄し岩城硝子社製 G-1 ガラスフィルターで濾過して集めた。これらをガラスフィルターごと乾燥器内で 100℃ で 2 時間乾燥後、冷却して秤量した。再度、イオン交換水で洗浄、乾燥の同一操作を繰り返し、恒量になったことを確認し、この重量からガラスフィルターの重量を引き、ファイン重量を求めた。ファイン含有量は、ファイン重量 / 篩いにかけた全樹脂重量、である。

【0131】

(12) 金型汚れの評価

窒素ガスを用いた乾燥機で乾燥した熱可塑性ポリエステルチップの所定量および窒素ガスを用いた乾燥機で乾燥したメタキシリレン基含有ポリアミドチップの所定量をドライブレンドし、これを用いて名機製作所製 M-150C (DM) 射

出成型機により樹脂温度 2 8 5℃でプリフォームを成形した。このプリフォームの口栓部を自家製の口栓部結晶化装置で加熱結晶化させた後、コーポプラスト社製 LB-01E 延伸ブロー成型機を用いて二軸延伸ブロー成形し、引き続き約 1 4 5℃に設定した金型内で熱固定し、1 0 0 0 c c の中空成形体を得た。同様の条件で 2 0 0 0 本の中空成形体を連続的に延伸ブロー成形し、その前後における金型表面の状態を目視で観察し、下記のように評価した。

(評価基準)

- ◎ : 連続成形試験の前後において変化なし
- : 連続成形試験後にわずかに付着物あり
- △ : 連続成形試験後にかなり付着物あり
- × : 連続成形試験後に付着物が非常に多い

【0 1 3 2】

(1 3) 中空成形体の透明性

a) 非耐熱中空成形体：実施例 1 において記載した方法で成形した中空成形体の外観を目視で観察し、下記の評価基準によって評価した。

b) 耐熱中空成形体：(1 4) の成形後に得られた中空成形体の外観を目視で観察し、下記の評価基準によって評価した。短期透明性は 1 0 本成形後、連続成形透明性は 2 0 0 0 本後で評価した。

(評価基準)

- ◎ : 透明である
- : 実用的な範囲で透明であり、未溶融物等の異物は見られない
- △ : 実用的な範囲で透明であるが、未溶融物等の異物が認められる
- × : 透明性に劣る、又は透明性に劣りかつ着色未溶融物が見られる

【0 1 3 3】

(1 4) 官能試験

a) 非耐熱中空成形体：沸騰した蒸留水を 5 0℃に冷却後、中空成形体に入れ密栓後 3 0 分保持し、その後 5 0℃で 1 0 日間放置し、開栓後風味、臭いなどの試験を行った。比較用のブランクとして、蒸留水を使用。官能試験は 1 0 人のパネラーにより次の基準により実施し、平均値で比較した。

b) 耐熱中空成形体：中空成形体に沸騰した蒸留水を入れ密栓後30分保持し、その後50℃で5日間放置し、開栓後前記と同様に風味、臭いなどの試験を行った。

(評価基準)

- ◎ : 異味、臭いを感じない
- : ブランクとの差をわずかに感じる
- △ : ブランクとの差を感じる
- × : ブランクとのかなりの差を感じる
- ×× : ブランクとの非常に大きな差を感じる

【0134】

(15) 酸素透過量 (cc/容器1本・24hr・atm)

Modern Controls社製酸素透過量測定器OX-TRAN100により、1000ccのボトル1本当りの透過量として20℃、0%RHで測定した。

(実施例および比較例に使用したポリエチレンテレフタレート (PET))

中空成形体の評価試験に用いたPET (A) ~ (E) の特性を表1に示す。これらのPETは、Ge系触媒を用いて連続溶融重縮合-固相重合装置で重合したものである。

またPET (A) および (B) は、固相重合後イオン交換水中で約90℃で熱水処理したものである。

なお、これらのPETのDEG含有量は約2.8モル%、PET (A) ~ (C) のファイン含有量は約70ppm以下、またPET (D)、(E) のファイン含有量は約500ppmであった。

【0135】

【表 1】

表 1 PET の特性

	IV (dl/g)	AA含有量 (ppm)	CT含有量 (重量%)	ΔCT_1 量 (重量%)	リン含有量 (ppm)
PET (A)	0.74	2.7	0.30	0.04	30
PET (B)	0.74	2.9	0.33	0.10	30
PET (C)	0.75	3.0	0.53	0.50	34
PET (D)	0.75	8.0	0.60	0.50	0
PET (E)	0.75	3.0	0.65	0.53	50

【0136】

(実施例および比較例に使用したメタキシリレン基含有ポリアミド (Ny-MXD6).)

試験に使用したNy-MXD6 (F) ~ Ny-MXD6 (I) の特性を表 2 に示す。

Ny-MXD6 (F) ~ Ny-MXD6 (H) は、耐圧重縮合釜中でメタキシリレンジアミンとアジピン酸をNaOHや $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ の存在下において加圧下および常圧下に加熱して重縮合する回分式方法により得たものである。ナトリウム量としては次亜リン酸ナトリウムと水酸化ナトリウムのナトリウム原子の合計量としてリン原子の3.0~3.5倍モルになるようにした。なお、メタキシリレンジアミンとアジピン酸の使用比率および重合条件を変更することによって特性を変化させた。

Ny-MXD6 (I) も、Ny-MXD6 (H) と同様の重合方法により得たものである。リン原子含有化合物、およびアルカリ化合物は添加しなかった。

【0137】

【表 2】

表 2 Ny-MXD6 の特性

	Rv	リン含有量 (ppm)	CM含有量 (重量%)
Ny-MXD6 (F)	1.85	180	0.45
Ny-MXD6 (G)	1.87	350	0.56
Ny-MXD6 (H)	2.20	750	1.70
Ny-MXD6 (I)	2.20	0	1.60

CM=環状アミド1量体

【 0 1 3 8 】

(実施例 1)

P E T (C) 1 0 0 重量部に対して N y - M X D 6 (F) 2 重量部を用い、これらをそれぞれ評価方法 (1 2) に記した乾燥方法により乾燥後ドライブレンドし、これを用いて名機製作所製 M - 1 5 0 C (D M) 射出成型機により樹脂温度 2 8 5 ° C でプリフォームを成形した。このプリフォームをコーポプラスト社製 L B - 0 1 E 延伸ブロー成型機を用いて二軸延伸ブロー成形し、2 0 0 0 c c の非耐熱中空成形体を得た。

得られた中空成形体の特性の評価結果を表 3 に示す。

ポリエステル組成物のリン含有量は 3 6 p p m、射出成形前後のアセトアルデヒド含有量の差 ($A_t - A_0$) は 9 p p m であり、中空成形体の A A 含有量は 1 1 p p m、官能試験評価は「◎」、透明性は「◎」であり、透明性および香味保持性に非常に優れた中空成形体を得ることができた。

【 0 1 3 9 】

(実施例 2)

P E T (C) 1 0 0 重量部に対して N y - M X D 6 (F) 1 0 重量部を用いて、実施例 1 と同様にして 2 0 0 0 c c の中空成形体を成形し、評価を行った。

得られた中空成形体の特性の評価結果を表 3 に示す。

ポリエステル組成物のリン含有量は 4 7 p p m、射出成形前後のアセトアルデヒド含有量の差 ($A_t - A_0$) は 6 p p m であり、中空成形体の A A 含有量は 9 p p m、官能試験評価は「○」、透明性は「◎」であり問題なかった。また酸素バリアー性も改善されている。

【 0 1 4 0 】

(実施例 3)

P E T (C) 1 0 0 重量部に対して N y - M X D 6 (G) 3 0 重量部を用いて、実施例 1 と同様にして中空成形体を成形し、評価を行った。

得られた中空成形体の特性の評価結果を表 3 に示す。

ポリエステル組成物のリン含有量は 1 0 7 p p m、射出成形前後のアセトアルデヒド含有量の差 ($A_t - A_0$) は 5 p p m であり、中空成形体の A A 含有量は 6 p

p m、官能試験評価は「○」、透明性は「○」であり問題なかった。

【0141】

(比較例1)

PET (D) 100重量部に対してNy-MXD6 (I) 10重量部を用いて、実施例1と同様にして中空成形体を成形し、評価を行った。

得られた中空成形体の特性の評価結果を表3に示す。

ポリエステル組成物のリン含有量は0 p p m、射出成形前後のアセトアルデヒド含有量の差 ($A_t - A_0$) は23 p p mであり、中空成形体のAA含有量は29 p p m、透明性は「× (透明性に劣り、かつ着色未溶融物が見られる)」、官能試験評価は「△」と悪く、実用性がないものであった。

【0142】

(比較例2)

PET (E) 100重量部に対してNy-MXD6 (H) 30重量部を用いて、実施例1と同様にして中空成形体を成形し、評価を行った。

得られた中空成形体の特性の評価結果を表3に示す。

ポリエステル組成物のリン含有量は211 p p m、射出成形前後のアセトアルデヒド含有量の差 ($A_t - A_0$) は12 p p mであり、中空成形体のAA含有量は15 p p mであったが、透明性は「× (透明性に劣る)」、官能試験評価は「××」と悪く、実用性がないものであった。

【0143】

(比較例3)

PET (D) 100重量部を用いて、実施例1と同様にして中空成形体を成形し、評価を行った。

得られた中空成形体の特性の評価結果を表3に示す。

【0144】

【表 3】

表3 ポリエステル組成物および中空成形体の特性									
	PET (重量部)	NY - MXD6 (重量部)	ポリエステル組成物		中空成形体				酸素透過量 (cc/容器1 本・24hr・atm)
			リン含有 量(ppm)	A _t -A ₀ (ppm)	AA含有 量(ppm)	透明 性	官能 試験		
実施例 1	(C) 100	(F) 2	36	9	10	◎	◎	—	
実施例 2	(C) 100	(F) 10	47	6	9	○	◎	0.30	
実施例 3	(C) 100	(G) 30	107	5	6	○	○	0.20	
比較例 1	(D) 100	(I) 10	0	23	29	×	△	0.30	
比較例 2	(E) 100	(H) 30	211	12	15	×	×	0.17	
比較例 3	(D) 100	—	0	31	45	◎	×	0.58	

【0145】

(実施例 4)

PET (A) 100 重量部に対して NY-MXD6 (F) 10 重量部を用いて、評価方法 (12) の方法により中空成形体を成形し、また金型汚れ評価も行った。

得られた中空成形体の特性及び金型汚れ評価結果を表 4 に示す。

ポリエステル組成物の射出成形前後のアセトアルデヒド含有量の差 ($A_t - A_0$) は 5 ppm であり、中空成形体のリン含有量は 44 ppm、中空成形体の AA 含

有量は 8 p p m、 $\Delta A A$ 含有量は 1 1 p p m、環状エステル 3 量体含有量は 0. 3 2 重量%、環状エステル 3 量体含有量の増加量 ($\Delta C T_2$ 量) は 0. 0 5 重量%、CM含有量は 5 1 0 p p m、官能試験評価は「○」、透明性は「○」であり、また金型付着物は認められなかった。

【0 1 4 6】

(実施例 5)

P E T (B) 1 0 0 重量部に対して N y - M X D 6 (G) 2 0 重量部を用いて、評価方法 (1 2) の方法により中空成形体を成形し、また金型汚れ評価も行った。

得られた中空成形体の特性及び金型汚れ評価結果を表 4 に示す。

ポリエステル組成物の射出成形前後のアセトアルデヒド含有量の差 ($A_t - A_0$) は 5 p p m であり、中空成形体のリン含有量は 8 3 p p m、中空成形体の A A 含有量は 8 p p m、 $\Delta A A$ 含有量は 1 1 p p m、環状エステル 3 量体含有量は 0. 3 7 重量%、環状エステル 3 量体含有量の増加量 ($\Delta C T_2$ 量) は 0. 1 0 重量%、CM含有量は 1 0 0 0 p p m、官能試験評価は「○」、透明性は「○」であり、また金型付着物は認められなかった。

【0 1 4 7】

(実施例 6)

P E T (A) 1 0 0 重量部に対して N y - M X D 6 (G) 3 0 重量部を用いて、評価方法 (1 2) の方法により中空成形体を成形し、また金型汚れ評価も行った。

得られた中空成形体の特性及び金型汚れ評価結果を表 4 に示す。

ポリエステル組成物の射出成形前後のアセトアルデヒド含有量の差 ($A_t - A_0$) は 4 p p m であり、中空成形体のリン含有量は 1 0 4 p p m、中空成形体の A A 含有量は 6 p p m、 $\Delta A A$ 含有量は 9 p p m、環状エステル 3 量体含有量は 0. 3 2 重量%、環状エステル 3 量体含有量の増加量 ($\Delta C T_2$ 量) は 0. 0 5 重量%、CM含有量は 1 3 0 0 p p m、官能試験評価は「○」、透明性は「○」であり、また金型付着物は認められなかった。

【0 1 4 8】

(比較例 4)

PET (D) 100 重量部に対してNy-MXD6 (I) 0.05 重量部を用いて、評価方法 (12) の方法により中空成形体を成形し、また金型汚れ評価も行った。

得られた中空成形体の特性及び金型汚れ評価結果を表 4 に示す。

ポリエステル組成物の射出成形前後のアセトアルデヒド含有量の差 ($A_t - A_0$) は 25 ppm であり、中空成形体のリン含有量は 0 ppm、中空成形体の AA 含有量は 40 ppm、 ΔAA 含有量は 35 ppm、環状エステル 3 量体含有量は 0.65 重量%、環状エステル 3 量体含有量の増加量 (ΔCT_2 量) は 0.51 重量%、官能試験評価は「×」、透明性は「× (透明性に劣り、かつ着色未溶融物が見られる)」と悪く、また金型汚れもひどかった。

【0149】

(比較例 5)

PET (E) 100 重量部に対してNy-MXD6 (H) 30 重量部を用いて、評価方法 (12) の方法により中空成形体を成形し、また金型汚れ評価も行った。

得られた中空成形体の特性及び金型汚れ評価結果を表 4 に示す。

ポリエステル組成物の射出成形前後のアセトアルデヒド含有量の差 ($A_t - A_0$) は 7 ppm であり、中空成形体のリン含有量は 211 ppm、中空成形体の AA 含有量は 13 ppm、 ΔAA 含有量は 17 ppm、環状エステル 3 量体含有量は 0.70 重量%、環状エステル 3 量体含有量の増加量 (ΔCT_2 量) は 0.54 重量%、CM 含有量は 4000 ppm、官能試験評価は「××」、透明性は「× (透明性に劣る)」と悪く、また金型汚れもひどかった。

【0150】

【表 4】

表 4 中空成形体の特性				中空成形体特性										
PET (重量部)		NY-MD6 (重量部)		リン 含有量 (ppm)	AA 含有量 (ppm)	ΔAA (ppm)	CT 含有量 (重量%)	ΔCT ₂ (重量%)	CM 含有量 (ppm)	透 明 性	官能 試験	酸素透過量 (cc/容器1本・ 24hr・atm)	金型 汚れ	
実施例 4	(A)	100	(F)	10	44	8	11	0.32	0.05	510	○	○	0.31	◎
実施例 5	(B)	100	(G)	20	83	8	11	0.37	0.10	1000	○	○	0.20	○
実施例 6	(A)	100	(G)	30	104	6	9	0.32	0.05	1300	○	○	0.17	◎
比較例 4	(D)	100	(I)	0.05	0	40	35	0.65	0.51	10	×	×	0.57	×
比較例 5	(E)	100	(H)	30	211	13	17	0.70	0.54	4000	×	×	0.17	×

CT=環状エステル3量体 CM=環状アミド1量体

【0151】

【発明の効果】

本発明のポリエステル組成物によれば、透明性、熱安定性および香味保持性、あるいは透明性、熱安定性、香味保持性およびガスバリアー性に優れたポリエステル包装材料が得られ、また本発明のポリエステル包装材料は、上述したように、清涼飲料などの飲料用包装材料として非常に好適である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 透明性、熱安定性および香味保持性、あるいは透明性、熱安定性、香味保持性およびガスバリアー性に優れ、さらには成形時での金型汚れを発生させにくいポリエステル組成物およびそれからなるポリエステル包装材料を提供することを目的とする。

【解決手段】 熱可塑性ポリエステル 100 重量部と、メタキシリレン基含有ポリアミド 0.1～50 重量部とからなるポリエステル組成物であって、前記ポリエステル組成物中のリン原子含有量 (X) (ppm) が下記の (1) 式を満足することを特徴とするポリエステル組成物。

$$5 \text{ ppm} \leq X \leq 250 \text{ ppm} \quad (1)$$

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003160]

1. 変更年月日 1990年 8月10日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
氏 名 東洋紡績株式会社
2. 変更年月日 2003年 4月 9日
[変更理由] 名称変更
住 所 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
氏 名 東洋紡績株式会社